

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP4296350
Publication date: 1992-10-20
Inventor: SEZUME TADASHI; EZURE NORITOMO; YAGI YUKIHIKO
Applicant: TONEN SEKIYUKAGAKU KK
Classification:
- international: C08L67/02; C08L67/00; C08L67/00; (IPC1-7):
C08L67/02
- European:
Application number: JP19910086093 19910326
Priority number(s): JP19910086093 19910326

[Report a data error here](#)**Abstract of JP4296350**

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin composition having improved compatibility of polyester to polyethylene, low density and excellent impact resistance, tensile elongation, mechanical strength, etc.
CONSTITUTION: The objective thermoplastic resin composition contains (A) 50-95wt.% of a polyester, (B) 1-49wt.% of polyethylene, (C) 1-30wt.% of an ethylenic copolymer containing epoxy group and (D) 1-15wt.% (based on 100 pts.wt. of A+B+C) of a styrene block copolymer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

引用文献 2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-296350

(43) 公開日 平成4年(1992)10月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内審理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 67/02	L N Z	8933-4 J		
# (C 08 L 67/02				
23:06		7107-4 J		
23:08		7107-4 J		
53:00)		7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-86093	(71) 出願人	000221627 東燃化学株式会社 京都府中央区築地4丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月26日	(72) 発明者	酒詰 忠司 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	江連 規覚 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(72) 発明者	八木 幸彦 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東 燃化学株式会社技術開発センター内
		(74) 代理人	丸理士 高石 梶馬

(54) 【発明の名称】 熟可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステルとポリエチレンとの相溶性を向上させ、低密度化と、耐衝撃性、引張伸度、機械的強度等に優れる熟可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) ポリエステル50~95重量%、(b) ポリエチレン1~49重量%及び(c) エポキシ基含有エチレン系共重合体1~30重量%の合計100重量部に対して、(d) スチレン系ブロック共重合体1~15重量部とを含有する熟可塑性樹脂組成物。

(2)

特開平4-296350

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリエステル50～95重量%と、(b) ポリエチレン1～49重量%と、(c) エポキシ基含有エチレン系共重合体1～30重量%と、前記(a)+(b)+(c) の合計100重量部に対して(d) スチレン系ブロック共重合体1～15重量部とを含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物において、前記スチレン系ブロック共重合体が、水添スチレン-イソブレンースチレンブロック共重合体、水添スチレン-ブタジエンースチレンブロック共重合体から選ばれたものであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物において、前記(a) ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレート又はポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリエステルとポリエチレンとを含有する熱可塑性樹脂組成物に関し、特にポリエステルとポリエチレンとが良好に相溶化し、耐衝撃性、引張伸度、機械的強度等に優れるとともに、軽量化された熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリエステルは、絶縁性、機械的強度、耐衝撃性、耐熱性等に優れることから自動車、家電製品等の各種電気部品に用いられているが、比重が大きいため、大型のものに使用する場合には特に重量が大きくなってしまう。一方ポリエチレンは成形性、耐薬品性、耐水性等に優れているが、剛性、耐熱性等に劣るという欠点がある。そこで、このようなポリエステルとポリエチレンとをブレンドすることにより、双方の欠点を緩和し、バランスのよい樹脂とすることが試みられている。ところがポリエチレンとポリエステルとは相溶性が十分でないので、単にブレンドしただけでは耐衝撃性や表面剥離性が低下するという問題がある。

【0003】 そのため、両者の相溶性を改善するためにエチレングリシルメタクリレート共重合体等のエポキシ基含有エチレン系共重合体を添加することによりポリエステルとポリエチレンとを相溶化することが考えられる。

【0004】 しかしながら、エポキシ基含有エチレン系共重合体を添加した組成物は、剛性、引張伸度等の機械的強度等が低下し、しかもポリエチレンとポリエステルとが十分に相溶化していないため、耐衝撃性が十分ではないという問題がある。

【0005】 このように従来はポリエチレンとポリエステルとを混合すると、機械的強度、絶縁性、耐衝撃性、

成形性、耐薬品性、耐水性、耐表面剥離性等のいずれかの物性が大きく低下し、全てが満足できるレベルにある組成物、いわゆるバランスのよい樹脂を得るのが困難であった。

【0006】 したがって本発明の目的は、ポリエステルとポリエチレンとが良好に相溶化し、もって耐衝撃性、引張伸度、機械的強度等に優れるとともに、軽量な熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み既往検討の結果、本発明者らは、ポリエステルとポリエチレンの相溶化剤として、エポキシ基含有エチレン系共重合体と、さらに所定量のスチレン系ブロック共重合体とを含有する組成物は、ポリエステルとポリエチレンとが良好に相溶化しているとともに、耐衝撃性、引張伸度等の機械的強度、成形性等に優れることを見出し、本発明に想到した。

【0008】 すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(a) ポリエステル50～95重量%と、(b) ポリエチレン1～49重量%と、(c) エポキシ基含有エチレン系共重合体1～30重量%と、前記(a)+(b)+(c) の合計100重量部に対して(d) スチレン系ブロック共重合体1～15重量部とを含有することを特徴とする。

【0009】 以下本発明を詳細に説明する。本発明において(a) ポリエステルは、一般に飽和ジカルボン酸と飽和二価アルコールとからなる熱可塑性樹脂で、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート(ポリブチレンテレフタレート)、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチロールテレフタレート、ポリネオベンチルテレフタレート等が挙げられる。これらの中で特にポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートが好ましく、特にポリブチレンテレフタレートが好ましい。

【0010】 上記ポリエステルは0.30～1.8の固有粘度[η]及び10～200m当量/kgの末端カルボキシル基の濃度を有するのが好ましい。ここで固有粘度[η](d1/g)は0.1クロロフェノール溶液中において25°Cで測定した溶液粘度より求めたものである。

【0011】 ポリブチレンテレフタレートの場合、固有粘度[η]は0.30～1.8で、末端カルボキシル基濃度は10～200m当量/kgであるのが好ましい。この場合も同様にテレフタル酸成分はアルキル基、ハロゲン基等で置換されたものでもよく、またグリコール成分は1,4-ブチレングリコールの他に50重量%程度まで他のグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール等を含有していてもよい。

【0012】 また、ポリエチレンテレフタレートの場合、固有粘度[η]は0.30～1.2で、末端カルボキシル

(3)

特開平4-296350

3

基濃度は10~200m当量/kgであるのが好ましい。なお、ポリエチレンテレフタレート中のテレフタル酸成分は、アルキル基、ハロゲン基等で置換されたものでもよく、またグリコール成分は、エチレングリコールの他に50重量%程度まで他のグリコール、例えば1,4-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール等を含有していてもよい。

【0013】本発明において(b)ポリエチレンは、エチレンを構成単位とする高分子化合物で、メルトイインデックス(MI 190 °C, 2.16 kg 荷重) 0.01~50 g/10分、密度(ASTM D1505)が0.955~0.885 g/cm³のものであり、7モル%以下程度他のα-オレフィンと共に共重合しているよい。このようなポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等が挙げられるが、特に剛性が高く、得られる組成物のバランスがよいことから高密度ポリエチレンが好ましい。本発明において高密度ポリエチレンは、密度0.935 g/cm³以上であり、またそのメルトイインデックス(MI 190 °C, 2.16 kg 荷重)は、0.1~10 g/10分であるのが好ましい。

【0014】本発明において(c)エポキシ基含有エチレン系共重合体とは、(i)エチレン系不飽和化合物と、(ii)エチレン系不飽和化合物と共に重合しうる不飽和基とエポキシ基とをそれぞれ有する不飽和エポキシ化合物との共重合体である。

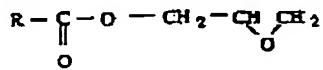
【0015】上記(i)エチレン系不飽和化合物としては、オレフィン類、炭素数2~6の飽和カルボン酸のビニルエステル類、炭素数1~8の飽和アルコール成分とアクリル酸又はメタクリル酸とのエステル類、マレイイン酸エステル類、メタクリル酸エステル類及びスマル酸エステル類、ハロゲン化ビニル類、ステレン類、ニトリル類、ビニルエーテル類及びアクリルアミド類等が挙げられる。

【0016】具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、マレイイン酸ジメチル、スマル酸ジエチル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、アクリロニトリル、イソブチルビニルエーテルおよびアクリルアミド等が挙げられ、これらのうちでは特にエチレンが好ましい。

【0017】またこのようなエチレン系不飽和化合物と共に重合しうる不飽和基とエポキシ基とをそれぞれ有する不飽和エポキシ化合物としては、例えば下記一般式(1)で表されるような不飽和グリシジルエステル類、下記一般式(2)で表されるような不飽和グリシジルエーテル類等が挙げられる。

【化1】

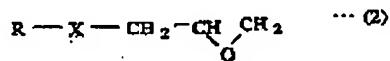
… (1)



4

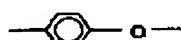
(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~18の炭化水素基である。)

【化2】



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~18の炭化水素基であり、Xは-CH=O-または

【化3】



である。)

【0018】このような不飽和グリシジルエステル類としては、具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類等が挙げられ、また不飽和グリシジルエーテル類としては、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ステレン-p-グリシジルエーテル等が挙げられる。特にグリシジルメタクリレートが好ましい。

【0019】上述したような不飽和エポキシ化合物の共重合量は、エチレンと不飽和エポキシ化合物の合計を10~20重量%として0.1~30重量%程度であり、特に5~20重量%が好ましい。

【0020】また、このような不飽和エポキシ化合物とエチレンとの共重合体は、エチレンの主鎖中に不飽和エポキシ化合物が導入されるランダム共重合体、あるいはエチレン共重合体の側鎖として不飽和エポキシ化合物が導入されるグラフト共重合体のいずれでもよい。

【0021】ランダム共重合体の場合、エチレンと不飽和エポキシ化合物とを常圧でラジカル重合すればよい。

【0022】またグラフト共重合体の場合は溶液法又は密閉混練法のいずれかの方法により製造することができる。密閉混練法のときには、エチレン、不飽和エポキシ化合物及び触媒を押出機や二輪混練機等に投入し、150~300°Cの温度に加熱して溶解しながら混練する。また溶液法のときには、キシレン等の有機溶剤に上記出発物質を溶解し、80~140°Cの温度で搅拌しながら行う。いずれのときにも、触媒として通常のラジカル重合用触媒を用いることができ、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジターシャリーブチル、過酸化アセチル、ターシャリーブチルペレオキシ安息香酸、過酸化ジクミル、ペルオキシ安息香酸、ペルオキシ酢酸、ターシャリーブチルペレオキシビパレート、2,5-ジメチル-2,5-ジターシャリーブチルペレオキシヘキシン等の過酸化物類や、アソビスイソブチロニトリル等のジアゾ化合物類等が好ましい。

【0023】このような(c)エチレンと不飽和エポキシ化合物との共重合体の重量平均分子量は通常8,000~50,000であり、またそのメルトイフローレート(MPR, 230 °C, 2.16kg荷重)は0.1~100 g/10分である。

【0024】本発明において(d)ステレン系ブロック共

(4)

特開平4-296350

5

重合体とは、ポリスチレンブロックとポリオレフィンブロックとかなる共重合体、あるいはこれらの水添物である。

【0026】このようなスチレン系ブロック共重合体としては、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS、スチレン-イソブレンブロック共重合体も含む)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS、スチレン-ブタジエンブロック共重合体も含む)、水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体:SEPS)、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体:SEBS)等が挙げられる。

【0026】上記スチレン系ブロック共重合体の中では、耐候性の点で水添スチレン-イソブレン-スチレン(SEPS)及び水添スチレン-ブタジエン-スチレン(SEBS)が好ましい。

【0027】上記水添スチレン-イソブレン-スチレン(SEPS)は、下記一般式(3)により表されるものである。

(S-EP)_n-S_m ··· ··· (3)

(式中、Sはポリスチレン部分を、EPは水添ポリイソブレン部分(エチレン・プロピレン部分)をそれぞれ表し、nは1~20の整数であり、mは0又は1である。)

【0028】上記水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体としては、2ブロックタイプのもの(n=1でm=0の場合、SEP)、3ブロックタイプのもの(n=1でm=1の場合)、マルチブロックタイプのもの(n=2~20の場合)が挙げられるが、本発明においてはいずれのものも用いることができる。特に3ブロックタイプのもの、及びマルチブロックタイプのものが好ましい。

【0029】上記水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体は、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体を、コバルト又はニッケルのアルコキシドをアルキルアルミニウム化合物で還元してなる触媒の存在下に、25~175℃の温度で水添することにより、イソブレン部分だけ選択的に水添され、エチレン・プロピレン共重合体に相当する構造が形成されたものである。

【0030】なお、上記水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体においては、イソブレン部分のすべてが水添されている必要はなく、5%以上が水添されていればよい。好ましい水添の割合は50%以上、より好ましくは80%以上である。

【0031】以上水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体について説明してきたが、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)は、上記説明においてイソブレンがブタジエンとな

った以外同様である。

【0032】本発明において、このようなスチレン系ブロック共重合体中のスチレン部分の含有率は、5~65重量%程度、好ましくは13~50重量%である。なおスチレン系ブロック共重合体においてスチレン部分はスチレンのみからなるものに限らず、メチルスチレン等の置換スチレンからなるものでもよい。このようなスチレン系ブロック共重合体の重素平均分子量は 3×10^4 ~ 50×10^4 が好ましく、特に 5×10^4 ~ 35×10^4 が好ましい。重素平均分子量が 3×10^4 未満では溶融粘度が低すぎ、一方 50×10^4 を超えると今度は逆に溶融粘度が高くなりすぎ、成形性が低下するため好ましくない。

【0033】上述したような(a)ポリエステルと、(b)ポリエチレンと、(c)エポキシ基含有エチレン系共重合体と、(d)スチレン系ブロック共重合体との配合割合は、まず(a)+(b)+(c)の合計を100重量%として(a)ポリエステルが50~95重量%、好ましくは60~90重量%であり、(b)ポリエチレンが1~49重量%、好ましくは10~40重量%であり、(c)エポキシ基含有エチレン系共重合体が1~30重量%、好ましくは1~10重量%である。(a)ポリエステルが50重量%未満ではポリエステルの特性が損なわれ、一方95重量%を超えるとポリエチレンの添加による効果が十分に発揮されない。また(b)ポリエチレンが1重量%未満では、その添加による軽量化等の効果が十分に得られず、一方49重量%を超えるとポリエステルが少なくなり過ぎ、機械的強度が低下する。さらに(c)エポキシ基含有エチレン系共重合体が1重量%未満では、その添加によるポリエステルと、ポリエチレンとの相容化の向上効果が十分でなく、一方30重量%を超えると機械的強度や成形加工性が低下する。

【0034】さらに(d)スチレン系ブロック共重合体の添加量は、(a)+(b)+(c)の合計100重量部に対して、1~15重量部である。スチレン系ブロック共重合体の含有量が1重量部未満では、その添加による成形性及び、伸び物性等の向上効果が十分でなく、また15重量部を超えると、耐熱性や剛性が低下する。好ましいスチレン系ブロック共重合体の含有量は2~10重量部である。

【0035】本発明の熱可塑性樹脂組成物は上記組成となるが、さらにその強化や改質を目的として、他の充填材や強化材、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、希釈防止剤、発泡剤、放剤等を添加することができる。

【0036】上述したような本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記各成分を一軸押出機、二軸押出機、パンパリミキサー、混練ロール、ブラベンダー等の混練機を用いて220~300℃、好ましくは230~280℃で加熱溶融状態で混練することにより得ることができる。なお溶融混練は、各成分を一括で又は二段以上の工程に分けて行うことができる。

【0037】

【作用】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリエステル

(5)

特開平4-296350

7

とポリエチレンの相溶化剤として、エポキシ基含有エチレン系共重合体とさらにスチレン系ブロック共重合体とを含有してなるので、ポリエステルとポリエチレンとが良好に相溶化しており、耐衝撃性、伸び特性等の機械的強度、成形性等に優れているとともに、軽量化されている。

【0038】このような効果が得られる理由は必ずしも明らかでないが、機械的強度、絶縁性、耐衝撃性に優れたポリエステルと、成形性、耐药品性、耐水性に優れるポリエチレンとをエポキシ基含有エチレン系共重合体により相溶化するとともに、特定量のスチレン系ブロック共重合体を添加することにより、両者の相溶性をさらに向上させ、かつ伸び特性や成形性を向上させることが可能となるためであると考えられる。

【0039】

【実施例】以下の具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各実施例及び比較例において、原料及び添加剤としては、以下のものを使用した。

【1】ポリエステル

・ポリブチレンテレフタート

PBT：〔帝人（株）製 TRB H、固有粘度〔η〕1.07〕

【2】ポリエチレン

・高密度ポリエチレン

HDPE：〔メルトイインデックス（MI、190 ℃、2.16kg荷重）0.2 g/10 分、密度（ASTM D1505）0.938g/cm³〕

・線状低密度ポリエチレン

LLDPE：〔メルトイインデックス（MI、190 ℃、2.16kg荷重）4.0 g/10 分、密度（ASTM D1505）0.934 g/cm³〕

・低密度ポリエチレン

LDPE：〔メルトイインデックス（MI、190 ℃、2.16kg荷重）8.0 g/10 分、密度（ASTM D1505）0.923 g/cm³〕

第 1 表

組成 重量部	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
PBT	80	80	80	80	80
HDPE	14	11	—	—	14
LLDPE	—	—	14	—	—
LDPE	—	—	—	14	—
EGMA	4	4	4	4	4
SEBS-1	2	5	2	2	—
SEBS-2	—	—	—	—	2

【0043】

第 1 表（続き）

組成 重量部	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
PBT	80	80	80	80
HDPE	14	14	16	10
EGMA	4	4	4	10
SEPS-1	2	—	—	—
SEPS-2	—	2	—	—

【0044】

50

-415-

(6)

特開平4-296350

9

10

第 2 表

物性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
MFR (g/10分) ⁽¹⁾	3	4	5	5	2
引張降伏強度 (kg/cm ²) ⁽²⁾	430	430	430	410	430
引張破断伸度 (%) ⁽³⁾	150	230	130	180	140
曲げ弾性率 (kg/cm ²) ⁽⁴⁾	19000	18000	19000	18000	19000
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) ⁽⁵⁾	35	53	18	40	26
熱変形温度 (℃) ⁽⁶⁾	115	113	110	105	118
比重 (g/cm ³) ⁽⁷⁾	1.22	1.22	1.21	1.21	1.22

【0045】

第 2 表 (続き)

物性	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2
MFR (g/10分) ⁽¹⁾	4	2	0.5	0.02
引張降伏強度 (kg/cm ²) ⁽²⁾	430	430	410	420
引張破断伸度 (%) ⁽³⁾	130	120	30	100
曲げ弾性率 (kg/cm ²) ⁽⁴⁾	20000	20000	19000	16000
アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm) ⁽⁵⁾	22	20	8	12
熱変形温度 (℃) ⁽⁶⁾	120	121	120	117
比貳 (g/cm ³) ⁽⁷⁾	1.22	1.22	1.22	1.22

【0046】(1) MFR : ASTM D1238により250℃、
2.16kg荷重にて測定。

(2) 引張降伏強度 : ASTM D638により測定。

(3) 引張破断伸度 : ASTM D638により測定。

(4) 曲げ弾性率 : ASTM D790により測定。

(5) アイソット衝撃強度 : ASTM D256により、23℃、ノッヂ付きにて測定。

(6) 熱変形温度 : ASTM D648により4.6kg/cm²にて測定。

(7) 比重 : ASTM D792により測定。

【0047】第2表から明らかなように、実施例1～7の熱可塑性樹脂組成物は、引張降伏強度、引張破断伸度、曲げ弾性率、アイソット衝撃強度、熱変形温度のすべてが良好であり、特にスチレン系ブロック共重合体を含有していない比較例1及び比較例2の熱可塑性樹脂組成物と比較して引張破断伸度、流動性及び耐衝撃性が良好であった。

【0048】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ポリエステルとポリエチレンの相溶化剤として、エポキシ基含有エチレン系共重合体とさらにスチレン系ブロック共重合体とを含有してなるので、ポリエステルとポリエチレンとが良好に相溶化されており、耐衝撃性、伸び特性等の機械的強度、成形性等に優れているとともに、軽量化されている。

【0049】このような本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種エンジニアリングプラスチックとして、特に自動車の内装及び外装部品、家電部品、工業材料部品、包装材料等用の樹脂組成物として好適である。